®日本国特許庁(JP)

卯特許出願公開

@公開 平成3年(1991)2月13日

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-33191

庁内整理番号 @Int. Cl. 3 識別記号 10 K 1/32 7106-4H C B 01 J C 10 K B 01 D 8618-4G 7106-4H 3 1 1 Α 8/04 1/34 53/36 D R 8616-4D 01 M

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

60発明の名称 脱硫反応器

②特 願 平2-35313

②出 願 平2(1990)2月16日

優先権主張 @平1(1989)3月17日@日本(JP)39特願 平1-65544

命祭 明 者 吉 岡 浩 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会

补内

创出 顋 人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

四代理 人 弁理士 山口 巖

男 韓 有

1. 免明の名称 脱硫反応器

2. 特許請求の範囲

1)水添触媒からなる層と、第1の脱硫触媒からなる層と、第2の脱硫触媒からなる層を有し、

水添触媒からなる層は磁費を含む炭化水素系の 燃料ガスと水素との反応により硫化水素を生成す るものであり、

第1の脱硫放線からなる層は前記硫化水業を吸着するものであり、

第2の脱硫液体からなる層は磁質を含む變化水 素ガスを吸着するもので水低液媒からなる層の後 段に設けられるものであることを特徴とする脱硫 反応器。

3.発明の詳細な説明

(重集上の利用分野)

本発明は、災化水素系の燃料に含まれる有機破費を設破する股磁反応器、特に燃料電池発電装置に備えられる燃料改置装置の前処理工程における 脱磁反応器に関する。 (従来の技術)

燃料電池と燃料改賞装置とを備える燃料電池発電装置は近年エネルギーの高効率利用とクリーン環境化を目指すコジェネレーションとして注目されている。

上記の燃料電池は保給される反応が大きに、機能である。と、機能である。と、機能では、機能である。と、機能を使用される。と、機能を使用される。と、機能を使用される。と、機能を使用される。と、機能を使用される。と、機能を使用される。と、機能を使用される。と、機能を使用される。と、機能を使用される。と、機能を使用される。と、機能を使用される。と、機能を使用される。と、機能を使用される。と、機能を使用される。と、機能を使用される。と、機能を使用される。

第2 図は上記の放硫工程を含えて改資原燃料から改賞ガスを製造する工程の一例である。図において鋭化水素を主成分とする改賞原燃料41にリサ

イクルガス408 としての改賞ガス40の一部を付加 して水素添加反応器31に送気し、水素添加反応器 31にて天然ガス等に不能物として含まれる有機破 黄化合物を反応触媒 (水添触媒という) としての 例えばコペルトモリブデン系独様の存在下で水業 と反応させ硫化水素(HaS) とする。この硫化水素 は次級の緊張反応器32で緊張放振としての例えば 酸化蛋粉(2=0) に吸着される。上記水素添加反応 群31および脱硫反応器32とで、水蒸気改賞器33の 前処理装置が構成される。前処理装置により設施 された脱硫原燃料42は水蒸気改質器33に送気され る。水蒸気改賞器38ではスチームの存在下で脱硫 原燃料42を改賞触媒としての例えばニッケル(RI) 触媒と接触させて水蒸気改賞し、炭化水素を転化 して水素リッチな水蒸気改賞ガス43を生成する。 しかし、この水蕗気改賞ガス43は燃料電池35の電 極の触媒等となる一酸化炭素(CO)を多量に含有し ているので、このガスを後処理装置としての一般 化炭素転化反応器 (以下C0転化器という)34 に送 気し、ここでCO転化触媒としての例えば銅/酸化

亜鉛 (Cu/2n0) 系触線により二酸化炭素 (COn) に変換し、CO機度が 1 %以下に低下した水素リッチな改質がス40が燃料電池 35に供給され、その一部はリサイクルガス40B として水素転化反応器 31にリサイクルされる。

このようにして改賞原想料中の硫黄分は、改賞 触線としてのBi触線。CO転化触線としてのCx/ZaO 系触線および燃料電池の電極触線の触媒等となる ため、水蒸気改賞器の前段で脱硫反応器により除 去される。

第3回において水添放線1と脱硫放線2とは反応容器3の中にメッシュ4を境にして完積されて 脱硫反応器3を排成している。水添放線部には改 質原燃料を導く入口6が設けられ、入口6に原燃 料供給系7が接続されている。また脱硫線部に は改質原燃料を外部に送出する出口8が設けられ、 出口8に原燃料掛出系9が接続されている。

このような構成により改置原燃料は原燃料供給系7を経て入口6から反応容器3内に使入し、まず水添触條1により改置原燃料中の破食分は破化水素になる。そしてこの状態でメッシュ(を経て脱硫性体のに使入し、硫化水素は脱硫性2に吸着され、この結果改置原燃料は硫食分が除かれて出口8から原燃料排出系9を経て次の工程に送気される。

(発明が解決しようとする課題)

上記の脱硫工程において、確實分を硫化水素に 転化する際には水素の添加が必要である。しかし、 燃料電色発電装置 スタートアップ時には前述し たリサイクルする改質ガスがないため改賞原燃料 に抵加する水素がない。このため有機磁質が短時間ではあるがリークする。

また、燃料電池発電装置ではシステムのスタートアップ、シャットダウンが頻繁に行われるので、第 3 図に示す脱硫反応器 5 の昇温時、第 4 図に示すように水添触媒 1 に物理的に吸着していた有機確実化合物が脱離する現象が組まる。第 4 図は有機確実化合物の脱離状態を示すグラフであり、図から 300で近傍が脱離が大きいことが理解される。

このようにして改費原燃料から飲去されない 確 費分により後段の改費無線が被毒され、このため これらの触線の括性が低下し、システム全体の効 率が低下するという問題がある。

本発明の目的は、燃料電池発電装置で頻繁にスタートアップ。シャットダウンが行われても有機 被食化合物のリークがなく、かつコンパクトな脱 破反応器を提供することである。

(課題を解決するための手段)

上記目的は、本発明によれば、水添放線からなる層と、第 1 の脱硫放線からなる層と、第 2 の脱

破骸媒からなる層を有し、

水路放鉄からなる層は破費を含む炭化水素系 燃料ガスと水素との反応により硫化水素を生成するものであり、

第1の脱硫放線からなる層は前配硫化水素を吸 着するものであり、

第2の数硫酸線からなる層は硫黄を含む炭化水 常ガスを吸着するもので水添酸媒からなる層の後 段に設けられるものである、とすることにより速 成される

(作用)

燃料電池のスタートアップ時には第2の脱硫触線からなる層により磁費を含む炭化水素が輸去される。燃料電池の定常運転時にはリサイクルする改質がスがあり、脱硫反応器も昇温されているので第1の脱硫触媒からなる層が働く。

(実施例)

以下図面に基づいて本発明の実施例について説明する。第1 図は本発明の実施例による脱硫反応器の構成図である。なお第1 図において第3 図の

1、脱硫触媒 2、脱硫触媒11に通流する。この際、 削減のようにリサイクルする改質ガスがないため 水震が抵加されない時にリークする有機確實化合 物や脱硫反応器 15の昇温時に脱硫触媒 2 から脱離 する有機確實化合物は最終股のCuO 系あるはFe系 からなる脱硫触媒 11に吸着され、改質原燃料は有 機破實が除かれて弁21を開伏館の分検管 22を過る 原燃料算出系18を経て次工程に送出される。

燃料電池発電装置の定常運転時には弁21を閉にし、弁19を閉にして改質原燃料を入口6から脱破反応器15内に抗入すると、改質原燃料を入口6から脱球1・脱球触線2を流れ、弁19が開伏離の分核管20を過る原燃料排出系18を経て次工程に送出される。この場合、リサイクルする改質ガスがあるために改質原燃料には水素が抵加され、また水抵触線1も昇温されているので、改質原燃料中の有機破費は前途のように水抵触線1により破化水素となり、ついで硫化水素は脱硫触線2により吸着されて除かれる。

(発明の効果)

徒来例と同一部品には同じ符号を付し、その説明 を省略する。第1図においてCo/Ho系あるいはXi /No系からなる水松触媒 1 と、ZeO 系からなる説 硫触珠 2 と、有機確實を吸着するCuO 系またはFe 基からなる製磁触線11とをこの順で、その境界部 にメッシュ12、13を挿入して容器 3 に充填して脱 破反応罪15を形成している。入口6と原燃科供給 系7は従来と阿様に設け、脱硫触媒2により硫化 水電が吸着されて有機破費を含まない改費原燃料 が排出される出口16を、また脱硫触媒11により有 難破費化合動が吸着されて有機硫黄を含まない改 要履燃料を送出する出口17をそれぞれ突襲3に数 けている。18は原燃料排出系であり、途中から分 岐して、一方は弁19を備えて入口16に接続する分 岐 管 20 と、 他 方 は 弁 21 を 備 え て 入 口 17 に 接 統 す る 分枝管22とを確えている。

このような構造により、燃料電池発電装置のスタートアップ時には弁19を閉、弁21を閉にして改置環燃料を原燃料供給系7を経て入口6から脱硫反応器15内に抜入すると、改置原燃料は水添触線

この発明によれば、水松触媒からなる層と、第 1 の脱硫触媒からなる層と、第2の脱硫触媒からなる層を有し、

水器触媒からなる層は確實を含む炭化水素系の燃料ガスと水素との反応により硫化水素を生成するものであり、

第 1 の脱硫酸螺からなる層は前記硫化水素を吸着するものであり、

特閒平3-33191(4)

を助止することができる。

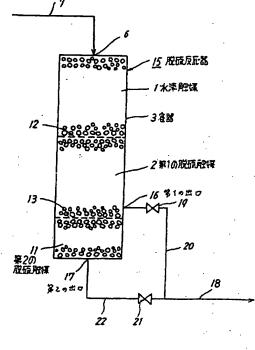
4. 透雷の部単な説明

第1回は本発明の実施例による脱硫反応器の構成型、第2回は改質原燃料を水素に富むガスに改質する工程を示す改質工程図、第3回は従来の脱硫反応器の構成図、第4回は脱硫触媒に吸着した有機磁質の脱離量と温度との関係を示す図である。

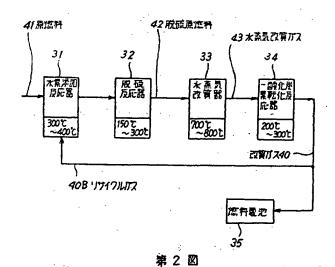
1:水経触線、2:第1の脱磁触線、5,15: 脱硫反応器、11:第2の脱硫触線、16:第1の出口、17:第2の出口、19,21:弁。

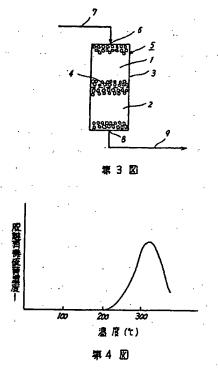
代理人并理士 山 口





第 1 図





(54) TECHNIQUE FOR SEPARATING ASH FROM SLURRY

(11) 3-33190 (A)

(43) 13.2.5

(21) Appl. No. 64-166608 (22) 30.6.1

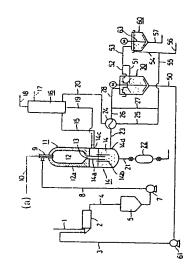
(71) UBE IND LTD(1) (72) ATSUSHI AKASAKI(4)

(51) Int. Cl³. C10J3/46,C10J3/52

PURPOSE: To obtain a slurry containing a large amount of an unburnt carbonaceous component by a technique wherein a petroleum coke or pitch is partially oxidized in a gasifier and cooled to give a slurry, the slurry is diluted with water, and the ash in the solid matter of the slurry is removed by separation in a separating and concentrating tank.

(19) JP

CONSTITUTION: After being mixed and wet ground in a grinder 2 with a recycling slurry from which the ash has been efficiently separated in a separating and concentrating tank 30 and which contains a large amount of an unburnt carbonaceous component, a petroleum coke or pitch 1 is partially oxidized in a gasifying chamber 12 of a gasifier 11 and cooled in a quenching chamber 14 to produce a slurry containing at least 7wt.% solid matter. The slurry is taken out of the gasifier 11. diluted with water to a solid content of 1-5wt.% and separated into ash and an unburnt carbonaceous competent as much as possible in the tank 30. The separated unburnt carbonaceous component is recovered for recycling, so that it is wet ground together with raw materials and then gasified. By this technique, about 95% of the carbonaceous component of a petroleum coke can be gasified.



(a): oxygen

(54) DESULFURIZER

(11) 3-33191 (A)

(43) 13.2.1991 (19) JP

(21) Appl. No. 65-35313 (22) 16.2.1990 (33) JP (31) 89p.65544 (32) 17.3.1989

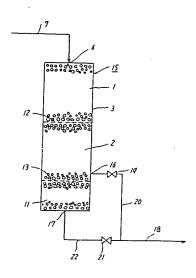
(71) FUJI ELECTRIC CO LTD (72) HIROSHI YOSHIOKA

(51) Int. Cl⁵. C10K1/32,B01J8/04,C10K1/34//B01D53/36,H01M8/06

PURPOSE: To make it compact and to prevent leakage of an organosulfur compound by providing a hydrogenation catalyst layer, a first desulfurization cata-

lyst layer, and a second desulfurization catalyst layer in order.

CONSTITUTION: When a fuel cell generator is started up, a valve 19 is closed and a valve 21 is opened to allow a reformed raw material fuel to flow through an inlet 6 of a raw material fuel supply system 7 into a desulfurizer 15. In the desulfurizer 15, the reformed raw material fuel comprising a sulfurcontaining hydrocarbon fuel gas is reacted with hydrogen in a layer 1 of a Co/Mo or Ni/Mo base hydrogenation catalyst to form hydrogen sulfide; the hydrogen sulfide is adsorbed in a layer 2 of a first desulfurization catalyst of ZnO base; and the hydrocarbon gas is adsorbed in a layer 11 of a second desulfurization catalyst of CuO base or Fe base. The raw material from which the organic sulfur has been removed is sent through a branch pipe 22, with a valve 21 open, of a raw material fuel discharge system 18 to the next process.



3: container, 16: first outlet, 17: second outlet

(54) LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR REFRIGERATING MACHINE

(11) 3-33192 (A)

(43) 13.2.1991 (19) JP

(21) Appl. No. 64-167060 (22) 30.6.1989

(71) KIYOUSEKI SEIHIN GIJUTSU KENKYUSHO K.K.

(72) TAKASHI KAIMAI(1)

(51) Int. Cl⁵. C10M105/38,C10M107/34//C10N30/00,C10N40/30

PURPOSE: To obtain the title composition improved in both compatibility with HFC-134a in a wide temperature range and electrical insulating properties by using as the effective component a specified ester prepared from a carboxylic

compound and a polyalkylene glycol derivative.

CONSTITUTION: An ester of the formula (wherein X is a dibasic acid residue; AO_{t} to AO_{4} are each 1-4C oxyalkylene; R_{t} and R_{z} are each a 1-17C hydrocarbon group; a to d are each 0 to 50, provided that a+b+c+d is 1 to 50) is prepared by esterification through dehydration of a carboxylic compound (e.g. adipic acid) and a polyalkylene glycol derivative (e.g. HO(C₂H₄O)₃C₄H₉). The obtained ester is mixed, if required, with additives, such as an antioxidant, an abrasion inhibitor, and an epoxy compound.

◎ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-33191

Sint. Cl. 3	識別記号	庁内整理番号	每公開 平成3年(1991)2月13日
C 10 K 1/32 B 01 J 8/04 C 10 K 1/34	3 1 1 A	7106—4H 8618—4G 7106—4H	
// B 01 D 53/36 H 01 M 8/06	D R	8616—4D 9062—5H	
•		審查請求	未讃求 讃求項の数 1 (全4頁)

9発明の名称 脱硫反応器

②特 顕 平2-35313

❷出 願 平2(1990)2月16日

優先権主張 匈平 1 (1989) 3 月17日 9日本(JP) 3 特額 平1-65544

网発 明 者 吉 岡 浩 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士軍機株式会

社内

②出 顋 人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

四代 理 人 弁理士 山口 巖

男 福 書

1. 発明の名称 脱硫反応器

2. 特許請求の範囲

1) 水添油線からなる層と、第1の良破油線からなる層と、第2の脱硫触線からなる層を有し、

水添油媒からなる原は破食を含む炭化水素系の 燃料ガスと水素との反応により硫化水素を生成す るものであり、

第1の説磁放送からなる層は前記硫化水素を吸 着するものであり、

第2の脱硫粒媒からなる層は破費を含む炭化水 素ガスを吸着するもので水面腫媒からなる層の接 段に設けられるものであることを特徴とする脱硫 反応器。

3.発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、逆化水素系の燃料に含まれる有機磁度を放成する脱硫反応器、特に燃料電池発電装置に備えられる燃料改置装置の前処理工程における脱硫反応器に関する。

(従来の技術)

遊料電池と燃料改置装置とを備える燃料電池発電装置は近年エネルギーの高効率利用とクリーン環境化を目指すコジェネレーションとして注目されている。

上記の選科を含は供給される反応ガスにより電気化学反応をして発電するが、燃料電池の燃料車として水電が使用される。この水素としては、一般に改質原燃料、解えば天然ガス、都市ガス、ナフサ等の主波分である逆化水素を燃料改質装置にて水素に含むガスにした改質ガスが使用される。

ところで、逆化水素系の改質原燃料には不能物として有機確實化合物が含有されており、この確實分は改質原燃料を改質する際や燃料電池の電腦に使用される触媒の触媒等となるため、原燃料を水素に含むガスに改置する工程には脱硫工程が設けられる。

第2回は上記の及破工程を値えて改費原燃料から改置ガスを製造する工程の一例である。回において炭化水素を主成分とする改質原燃料41にリサ

イクルガス408 としての改置ガス40の一部を付加 して水溝添加反応器31に送気し、水素添加反応器 31にて天然ガス等に不施物として含まれる才濃菜 實化合物を反応触媒(水添強媒という)としての 例えばコパルトモリブデン系独媒の存在下で水素 と反応させ硫化水素(HaS) とする。この硫化水素 は次段の脱磁反応器32で混破触媒としての例えば 酸化氢鉛(Za0) に吸着される。上記水梁添加反応 器 31 および脱硫反応器 32とで、水蒸気改質器 33の 前処理装置が構成される。前処理装置により脱稿 された脱硫原燃料42は水高気改度器33に送気され る。水蒸気改質器33ではスチームの存在下で脱硫 原燃料42を改賞独謀としての例えばニッケル(Ni)・ ` 独謀と提放させて水濡気改賞し、炭化水業を転化 して水素リッチな水落気改賞ガス43を生成する。 しかし、この水落気改賞ガス43は燃料電池35の電 極の触媒毒となる一酸化炭素(C0)を多量に含有し ているので、このガスを改善理袋置としての一般 化炭素転化反応器 (以下 CO転化器という)34 に送 気し、ここでCO転化独蝶としての例えば銅/酸化

第3回において水海漁集1と脱硫漁集2とは反応等33の中にメッシュもを境にして充織されて脱破反応器5を構成している。水添漁族部には改置原燃料を導く入口6が設けられ、入口6に顕燃料供給系7が接続されている。また脱硫漁媒部には改置原燃料を外部に送出する出口3が設けられ、出口3に原燃料換出系9が接続されている。

このような構成により改置面越料は原燃料供給系7を経て入口6から反応容器3内に放入し、まず水器触媒1により改置原燃料中の破食分は破化水業になる。そしてこの状態でメッシュ4を経て脱硫維節に液入し、硫化水素は脱硫性炎に吸着され、この結果改置原燃料は硬食分が散かれて出口8から原燃料排出系9を延て次の工程に送気される。

(発明が解決しようとする課題)

・上記の設確工程において、第 賞分を築化水素に 転化する際には水素の添加が必要である。しかし、 燃料電池発電装置のスタートアップ時には前送し たリサイクルする改質ガスがないため改賞原燃料 亜鉛 (Ce/ZnO) 承油減により二酸化炭素 (COs) に変換し、CO濃度が 1 光以下に低下した水素リッチな改質がス40が燃料電池 35に供給され、その一部はリサイクルガス40B として水素転化反応器 31にリサイクルされる。

このようにして改変原燃料中の破費分は、改要 触媒としてのNI触媒。CO転化触媒としてのCu/ZaO 系触媒および燃料電池の電面触媒の触媒等となる ため、水源気改変器の前致で脱硫反応器により除 まされる。

に抵加する水素がない。このため有機競技が短時間ではあるがリークする。

また、燃料電池発電装置ではシステムのスタートアップ、シャットダウンが頻繁に行われるので、第3回に示す脱磁反応器5の昇温時、第4回に示すように水低触媒1に物理的に吸着していた有限破費化合物が脱離する現象が起きる。第4回に有機破費化合物の脱離状態を示すグラフであり、回から300で迅速が脱離が大きいことが透解される。

このようにして改賞原燃料から除去されない。 賃分により後数の改賞触媒が被毒され、このため これらの触媒の活性が低下し、システム全体の効 率が低下するという問題がある。

本発明の目的は、燃料電池発電装置で頻繁にス タートアップ・シャットがウンが行われても有機 複貨化合物のリークがなく、かつコンバクトな異 確反応器を提供することである。

(課題を解決するための手段)

上配目的は、本発明によれば、水蒸液媒からなる層と、第1の脱破液媒からなる層と、第2の脱

競技媒からなる層を育し、

水抵独集からなる層は確實を含む変化水素系の 滋料ガスと水素との反応により硫化水素を生成するものであり、

第1の政策放媒からなる選は前記値化水素を吸 着するものであり、

第2の脱電液媒からなる層は磁度を含む炭化水 素ガスを吸着するもので水透触媒からなる層の後 股に設けられるものである、とすることにより速 成される

(作用)

燃料電池のスタートアップ時には第2の脱資液 採からなる層により磁度を含む炭化水果が除去される。燃料電池の定常運転時にはリサイクルする 改質ガスがあり、脱疫反応器も昇温されているの で第1の脱硫酸媒からなる層が働く。

(客游别)

以下図面に基づいて本発明の実施例について説明する。第1図は本発明の実施例による脱硫反応器の構成図である。なお第1図において第3図の

1. 及破放媒 2. 股磁無螺11に通流する。この原、 前述のようにリサイクルする改質ガスがないため 水業が添加されない時にリークする有機破費化合 物や限破反応器15の浮温時に脱硫酸漿 2 から展歴 する有機破實化合物は最終限のCaO 系あるはFe系 からなる脱磁触媒11に吸着され、改質原燃料は有 機破費が除かれて弁21を開状態の分核管22を通る 原燃料排出系18を後で次工程に送出される。

燃料電池発電装置の定常運転時には弁21年間に し、弁19を開にして改置原燃料を入口6から脱硫 反応器15内に渡入すると、改置原燃料は水燃爐 1, 製硫強線2を流れ、弁19が開状態の分検管20 を通過機料排出系18を程で改置に送出される。 この場合、リサイクルする改置ガスがあるために 改置原燃料には水素が添加され、また水添触線1 も昇進されているので、改置原燃料中の有機破費 は前途のように水添加線1により吸着されて強 かれる。

(発明の効果)

後来例と開一部品には同じ符号を付し、その説明 老者略する。第1因においてCo/No系あるいはNi /No系からなる水器触媒 1 と、tat 系からなる説 温波装2と、有機設置を吸着するCaO 系またはPa 表からなる緊張強謀11とをこの順で、その境界部 にメッシュ12、13を挿入して容器 3 に充填して混 遠反応暮15を形成している。入口6と原燃料供給 系7は従来と囲機に設け、脱硫独雄2により硫化 水素が吸着されて有機破費を含まない改質原燃料 が排出される出口18を、また脱硫触媒11により有 確確黄化合物が吸着されて有機磁費を含まない改 室原燃料を送出する出口17をそれぞれ容器3に設 けている。18は腰燃料排出系であり、途中から分 核して、一方は弁19を備えて入口16に接続する分 枝零20と、他方は弁21を備えて入口17に接続する 分枝管22とを備えている。

このような構造により、燃料電池発電装置のスタートアップ時には弁19を開、弁21を開にして改質原燃料を原燃料供給系7を接て入口6から脱液反応器15内に流入すると、改質原燃料は水添触媒

この発明によれば、水抵放鉱からなる層と、第 1 の脱硫液体のなる層と、第2 の脱硫液体のなる層を有し、

水器触媒からなる層は確實を含む炭化水素系の 燃料ガスと水素との反応により硫化水素を生成す るものであり、

第1の脱硫液螺からなる層は前配硫化水素を吸 者するものであり、

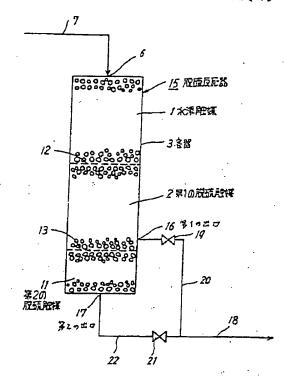
を防止することができる。

4.図面の簡単な説明

第1回は本発明の実施例による股班反応器の様 成図、第2回は改叉原燃料を水素に含むガスに改 質する工程を示す改質工程図、第3回は従来の股 確反応器の 成図、第4回は脱硫触媒に吸着した 有機確実の脱離量と温度との関係を示す図である。

1:水路触媒、2:第1の脱硫触媒、5,15: 脱硫反応器、11:第2の脱硫触媒、16:第1の出口、17:第2の出口、19,21:弁。

化球人并攻士 山 口 道



第1図

